



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
PATENT TRANSMITTAL FORM

IPW

Applicant: DINGER et al.  
Serial No.: 10/779,516  
For: SUBSTRATE MATERIAL FOR X-RAY OPTICAL COMPONENTS  
Filed: February 13, 2004  
Examiner: Allen C. Ho  
Art Unit: 2882  
Customer No.: 27623  
Confirmation No.: 8909 Attorney Docket: 637.0033USX

COMMISSIONER FOR PATENTS  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Transmitted herewith is:

1. Submission of Priority Document;
2. Transmittal letter in duplicate;
3. Postcard.

Please charge any additional fees or credit any such fees, if necessary to Deposit Account No. 01-0467 in the name of Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle. A duplicate copy of this sheet is attached.

Respectfully submitted,

Charles N.J. Ruggiero  
Reg. No. 28,468  
Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle, L.L.P.  
One Landmark Square, 10th Floor  
Stamford, Connecticut 06901-2682  
(203) 327-4500

Date: December 21, 2005

CERTIFICATE OF MAILING

I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS BEING DEPOSITED WITH THE U.S. POSTAL SERVICE AS FIRST CLASS MAIL IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO: COMMISSIONER FOR PATENTS, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313-1450, ON December 21, 2005

Michelle M Bombino  
NAME OF PERSON MAILING PAPER

  
SIGNATURE

12/21/05  
DATE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: DINGER et al.

Serial No.: 10/779,516

For: SUBSTRATE MATERIAL FOR X-RAY OPTICAL COMPONENTS

Filed: February 13, 2004

Examiner: Allen C. Ho

Art Unit: 2882

Customer No.: 27623

Confirmation No.: 8909

Attorney Docket: 637.0033USX

COMMISSIONER FOR PATENTS  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**REQUEST FOR ENTRY OF PRIORITY CLAIM  
AND SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Dear Sir:

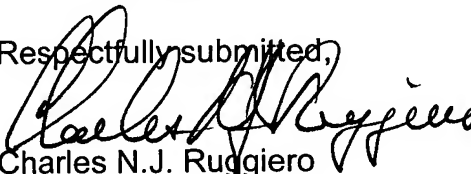
Applicant hereby requests that a priority claim under 35 U.S.C. §120 be entered in the above-identified application as follows: **PCT** Application No. as issued by the European Patent Office **PCT/EP 02/09107** filed **August 14, 2002**, for the above noted application.

We are also enclosing a certified copy of the priority document, **PCT** Application No. as issued by the European Patent Office **PCT/EP 02/09107** filed **14 August 2002**, for filing in the above noted application.

It is respectfully requested that this application be passed to allowance.

Date: December 21, 2005

Respectfully submitted,



Charles N.J. Ruggiero  
Attorney for Applicants  
Registration No. 28,468  
Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle, L.L.P.  
One Landmark Square, 10th Floor  
Stamford, Connecticut 06901-2682  
Telephone: (203) 327-4500  
Telefax: (203) 327-6401

637.0033 V5X

10/779, 514

Europäisches  
Patentamt

European Patent  
Office

Office européen  
des brevets



### Bescheinigung

Die angehefteten Unterlagen  
stimmen mit der ursprünglich  
eingereichten Fassung der auf  
dem nächsten Blatt bezeichneten  
internationalen Patentanmeldung  
überein.

### Certificate

The attached documents  
are exact copies of  
the international patent  
application described on the  
following page, as originally  
filed

### Attestation

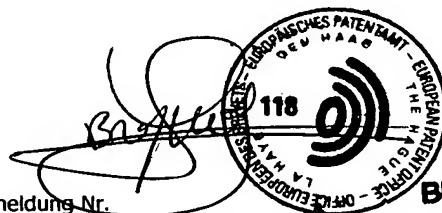
Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de la  
demande de brevet internationale  
spécifiée à la page suivante.

Den Haag, den  
The Hague,  
La Haye, le

07.12.2005

Der Präsident des Europäischen Patentamts, i.A.  
For the President of the European Patent Office  
Le Président de l'Office européen des brevets, p.o.

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**



Patentanmeldung Nr.  
Patent application no.  
Demande de brevet n°

PCT/EP 02/09107

**BRYNER, Yoclinê**



**Blatt 2 der Bescheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

---

Anmeldenummer :  
Application no. : PCT/EP 02/09107  
Demande.n° :

Anmelder : 1. SCHOTT GLAS - Mainz, Deutschland  
Applicant(s) : 2. Carl-Zeiss-Stiftung trading as SCHOTT GLAS - Mainz, Deutschland  
Demandeur(s) : 3. Carl-Zeiss-Stiftung - Heidenheim, Deutschland  
: 4. Carl Zeiss Semiconductor Manufacturing Technologies AG -  
Oberkochen, Deutschland  
: 5. DINGER, Udo - Oberkochen, Deutschland (nur US)  
: 6. EISERT, Frank - Aalen, Deutschland (nur US)  
: 7. WEISER, Martin - Sinsheim, Deutschland (nur US)  
: 8. KNAPP, Konrad - Mainz, Deutschland (nur US)  
: 9. MITRA, Ina - Stadelken-Elsheim, Deutschland (nur US)  
: 10. MORIAN, Hans - Schlangenbad, Deutschland (nur US)

Bezeichnung der Erfindung :  
Title of the invention : Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten  
Titre d'invention :

Anmeldetag :  
Date of filing : 14. August 2002 (14.08.2002)  
Date de dépôt :

In Anspruch genommene Priorität(en) :  
Priority(ies) claimed :  
Priorité(s) revendiquée(s) :

Staat	:	Tag	:	Aktenzeichen	:
State	: DE	Date	: 16. August 2001	File no.	: 101 39 188.9
Pays	:	Date	: (16.08.2001)	Numéro de dépôt	:

Benennung von Vertragsstaaten : Siehe Formblatt PCT/RO/101 (beigefügt)  
Designation of contracting states : See Form PCT/RO/101 (enclosed)  
Désignation d'états contractants : Voir Formulaire PCT/RO/101 (ci-joint)

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN *Bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden.*

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen:

**Regionales Patent**

- ☒ **AP** ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mosambik, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZM Sambia, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben) .....
- ☒ **EA** Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP** Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH & LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden, TR Türkei und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **OA** OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GQ Äquatorialguinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben) .....

**Nationales Patent** (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- |   |  |   |
|---|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate   | <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia  | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland .....                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> AG Antigua und Barbuda            | <input checked="" type="checkbox"/> HR Kroatien .....  | <input checked="" type="checkbox"/> OM Oman                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanien .....                 | <input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn .....  | <input checked="" type="checkbox"/> PH Philippinen .....                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenien .....                 | <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen .....                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Österreich .....               | <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel .....  | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal .....                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien .....               | <input checked="" type="checkbox"/> IN Indien .....  | <input checked="" type="checkbox"/> RO Rumänien                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan .....             | <input checked="" type="checkbox"/> IS Island .....  | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation .....           |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegovina .....      | <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan .....   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados .....                 | <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenia .....   | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarien .....                | <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirgisistan .....                                     | <input checked="" type="checkbox"/> SE Schweden                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien .....                | <input checked="" type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea .....               | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus .....                  | <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea .....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien .....                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> BZ Belize .....                   | <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kasachstan .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei .....                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada .....                   | <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia .....                                     | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH & LI Schweiz und Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka .....                                       | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadschikistan .....                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China .....                    | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia .....   | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> CO Kolumbien .....                | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho .....   | <input checked="" type="checkbox"/> TN Tunesien                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> CR Costa Rica .....               | <input checked="" type="checkbox"/> LT Litauen .....   | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei .....                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Kuba .....                     | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxemburg .....                                       | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago .....            |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik .....    | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettland .....  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Deutschland .....              | <input checked="" type="checkbox"/> MA Marokko .....   | <input checked="" type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania         |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Dänemark .....                 | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republik Moldau .....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine .....                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> DM Dominica .....                 | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagaskar .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda .....                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> DZ Algerien .....                 | <input checked="" type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien ..... | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika ..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> EC Ecuador .....                  | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolei .....  | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Usbekistan .....                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estland .....                  | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi .....  | <input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam .....                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spanien .....                  | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko .....  | <input checked="" type="checkbox"/> YU Jugoslawien .....                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finnland .....                 | <input checked="" type="checkbox"/> MZ Mosambik .....  | <input checked="" type="checkbox"/> ZA Südafrika .....                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich         | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen  | <input checked="" type="checkbox"/> ZM Sambia                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada                        |  | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Simbabwe .....                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgien                       |  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana                          |  |   |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind.

<input type="checkbox"/> .....	<input type="checkbox"/> .....	<input type="checkbox"/> .....
<input type="checkbox"/> .....	<input type="checkbox"/> .....	<input type="checkbox"/> .....

**Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen:** Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

## Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten

Die Erfindung betrifft ein Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten, umfassend eine Glaskeramik mit einer Wärmeausdehnung  $\alpha$  in einem vorbestimmten Temperaturbereich  $< 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Substratmaterials sowie die Verwendung eines derartigen Substratmaterials.

Röntgenoptische Komponenten sind insbesondere im Bereich der Röntgenlithographie von besonderem Interesse. Insbesondere gilt dies für die Lithographie mit weichen Röntgenstrahlen, die sogenannten EUV-Lithographien im Wellenlängenbereich 10 - 30 nm. Als optische Komponenten finden im Bereich der Röntgenstrahlen Spiegel mit einer möglichst hohen Reflektivität im Röntgenbereich Verwendung. Derartige Röntgenspiegel können nahe dem senkrechten Einfall betrieben werden oder im streifenden Einfall, als sogenannte normal oder grazing incidence-Spiegel.

Röntgenspiegel, umfassen ein Substrat und darauf aufgebaut ein Vielfachschichtsystem, sogenannte "Distributed Bragg Reflectors" (DBR), nachfolgend auch kurz Multilayer genannt. Sie erlauben die Realisierung von Spiegeln mit hoher Reflektivität im Röntgenbereich bei nicht streifendem Einfall, d. h. im normal incidence Betrieb.

Röntgenspiegel, die nahe dem senkrechten Einfall (normal incidence) betrieben werden, werden den mit einfacheren Schichten belegten Spiegeln mit streifendem Einfall (grazing incidence) immer dann vorgezogen, wenn hohe Abbildungsgüte durch geringe Aberrationen, d.h. vorzugsweise in abbildenden Systemen, z.B. Projektionsoptiken für EUV-Lithographie-Systeme, gefordert sind.

Um die Reflektivität von grazing incidence Spiegeln zu erhöhen, können auch die Substrate dieser Spiegel mit einem Vielfachschichtsystem versehen werden.

Betreffend Projektionsoptiken für die EUV-Lithographie und die dort verwandten röntgenoptischen Komponenten wird auf die DE 199 23 609 A1 sowie die US-Anmeldung Serial-No. 09/322,813, eingereicht beim US-Patentamt am 28.05.1999 mit dem Titel "Reduction objective for extreme ultraviolet lithography" verwiesen, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen wird.

Als auf das Substrat aufbauende Vielfachschichtsysteme können Schichtsysteme, umfassend Mo/Si, Mo/Be, MoRu/Be-Schichtstapeln mit 40 bis 100 Schichtpaaren verwendet werden. Derartige Systeme führen im EUV-Bereich  $\lambda_R = 10$  bis 30 nm zu Spitzenreflektivitäten im Bereich von 70 bis 80 %. Je nach Wellenlänge des zu reflektierenden Lichtes können auch Schichtsysteme aus anderen Materialien zum Einsatz gelangen...

Die hohe Reflektivität der Schichtstapel wird durch phasengerechte Überlagerung und konstruktive Interferenz der an den einzelnen Schichten reflektierten Teilwellenfronten erreicht. Die Schichtdicken müssen dabei typischerweise im Bereich kleiner 0,1 nm kontrolliert werden.

Notwendige Voraussetzungen für das Erreichen hoher Reflektivität sind hinreichend geringe Schicht- und Substratrauheiten im high spatial frequency roughness-(HSFR)-Bereich. Dieser Ortsfrequenzbereich führt je nach Sichtweise zu Lichtverlust durch Streuung außerhalb des Bildfeldes der Optik bzw. durch Störung der mikroskopisch phasenrichtigen Überlagerung der Teilwellenzüge. Der relevante Ortsfrequenzbereich ist nach unten hin durch das Kriterium Streuung außerhalb des Bildfeldes begrenzt und liegt anwendungsabhängig typischerweise bei EUV-Wellenlängen im Bereich einiger  $\mu\text{m}$ . Zu hohen Ortsfrequenzen hin wird i.a. keine Grenze spezifiziert. Ein sinnvoller Grenzwert liegt beispielsweise im Bereich der halben Wellenlänge des einfallenden Lichtes, da noch höhere Ortsfrequenzen von den einfallenden Photonen nicht mehr gesehen werden. Die HSFR wird üblicherweise mit Atomic Force-Mikroskopen (AFM) vermessen, die die notwendige laterale Auflösung besitzen.

Betreffend die Definition HSFR, MSFR, Feinpasse, die in nachfolgender Anmeldung verwandt wird, wird auf

5 U.Dinger, F.Eisert, H.Lasser, M.Mayer, A.Seifert, G.Seitz, S.Stacklies, F.J.Stiegel, M.Weiser, Mirror Substrates for EUV-lithography: progress in metrology and optical fabrication technology, Proc.SPIE Vol.4146, 2000  
verwiesen, dessen Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende  
Anmeldung mitaufgenommen wird.

10 Der Feinpassebereich gemäß obiger Publikation reicht vom optischen freien Durchmesser, d.h. der Apertur des Spiegels bis auf 1mm Rauheitswellenlänge. MSFR umfasst die Rauheitswellenlängen von 1mm bis 1µm. Der HSFR-Bereich umfasst Rauheitswellenlängen von 1 µm bis 10 nm.

15 Auch andere röntgenoptische Komponenten können einen Aufbau erfordern, der sich durch eine hohe Reflektivität und eine geringe Wärmeausdehnung auszeichnet. Nur beispielhalber sei eine Retikelmaste für ein EUV-Projektionsbelichtungssystem, ein Spiegel mit Rasterelementen, ein sogenannter optischer Integrator oder ein Kollektorspiegel eines EUV-Beleuchtungssystems erwähnt. Betreffend Beleuchtungssysteme für die EUV-Lithographie und die dort  
20 eingesetzten Komponenten wird auf die DE 199 03 807 A1 sowie die US-Anmeldung Serial-No. 09/305,017, eingereicht beim US-Patentamt am 04.05.1999 mit dem Titel "Illumination system particularly for EUV-Lithography" verwiesen,  
25 deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird.

30 Als Substratmaterialien für die darauf aufbauenden Vielfachschichtsysteme werden derzeit kristallines Silizium, amorphe und teilkristalline Gläser, wie die Glaskeramik ZERODUR® von Schott-Glas, Mainz verwendet.

Im Bereich der high spatial frequency roughness (HSFR) kann ein ausreichender Wert von beispielsweise 0,1 nm rms mit klassischem Superpolierverfahren sowohl auf Silizium als auch auf ZERODUR® und amorphen Gläsern erreicht werden. Da diese Verfahren zumindest auf Asphären i.a. die Feinpasse, d.h. Fehler im

5 niedrigen Ortsfrequenzbereich und im mid spatial frequency roughness (MSFR)-Bereich die langwelligen MSFR-Anteile wieder verschlechtern, muß dem Superpolierprozeß in der Regel ein rauheitserhaltender Feinkorrekturprozeß nachgeschaltet werden.

10 Passe und auch die langwelligen MSFR-Anteile (mm-Wellen) können mit Strahlbearbeitungsverfahren, z.B. dem IBF (ion beam figuring) in Spezifikation gebracht werden. Der Vorteil dieser Verfahren ist, daß deren Werkzeuge sich insbesondere bei den typischerweise asphärischen Oberflächen formtreu anschmiegen können. Diese Strahlbearbeitungsverfahren beruhen auf

15 Sputterprozessen. Die globalen und lokalen Sputterraten hängen dabei von den physikalischen und chemischen Bindungsverhältnissen im zu bearbeitenden Festkörper ab.

20 Während in einkristallinem Silizium der zusätzliche Energieeintrag durch die einfallenden Ionen zu einer Oberflächenumorientierung mit dem Resultat verbesserter Rauheiten führt, wird im amorphen Glas eine leichte Verschlechterung der HSFR von ca. 0,06 nach 0,15 nm rms, in der teilkristallinen Glaskeramik, wie beispielsweise ZERODUR® mit einer Kristallitgröße größer 50 nm dagegen eine dramatische Verschlechterung von 0,1 nach 0,4 nm rms

25 beobachtet.

Glaskeramiken mit einer Kristallitgröße der Hochquarz-Mischkristalle  $\geq 80$  nm und einem mittleren thermischen Längsausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20^{\circ}\text{C}-700^{\circ}\text{C}} < 0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  sind aus der DE 199 07 038 A1 bekannt geworden.

30 Hitzebeständige Keramiken mit einer mittleren Oberflächenrauheit  $\leq 0,03$   $\mu\text{m}$  zeigt die JP-A-04-367538. Hier sind jedoch keine Angaben zur mittleren thermischen

Ausdehnung gemacht. Desweiteren sind keine Angabe gemacht, in welchem Ortsfrequenzbereich diese Rauheitswerte erreicht werden.

5 Das einkristalline Silizium ist zwar unter dem Gesichtspunkt der  
Rauhigkeitsanforderungen an das Substratmaterial ein geeigneter Träger, weist  
jedoch eine mechanische Anisotropie auf und erlaubt aufgrund der Einkristallität  
nur geringe Spiegelgrößen. Der Nachteil eines gegenüber Gläsern höheren  
Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  läßt sich zwar durch die deutlich höhere  
Wärmeleitfähigkeit und eine geeignete Kühlung teilweise kompensieren. Dies ist  
10 jedoch technisch sehr aufwendig. Silizium als Substrat kommt daher derzeit  
lediglich bei sehr hohen thermischen Lasten beispielsweise in  
Beleuchtungssystemen zum Einsatz.

15 Bei Verwendung von amorphen Gläsern mit geringer Wärmeausdehnung  
beispielsweise Gläsern wie in der US 2,326,059 beschrieben sind zwar  
Wärmeausdehnung und die Rauheit im HSFR-Bereich unproblematisch, eine  
ausreichende Passe und MSFR-Werte können aber nicht erreicht werden, da die  
lamellenartige Schlierenstruktur von amorphem Glas mit verschwindend geringer  
Wärmeausdehnung sich nachteilig in diesen Frequenzbereichen auswirkt. So  
20 führen diese ca. 0,1 mm dicken Schichten auf moderat gekrümmten  
Spiegeloberflächen zu nicht korrigierbaren Oberflächemodulationen im mm-  
Bereich mit Amplituden von einigen Nanometern, weit außerhalb für die EUVL-  
Lithographie notwendigen Werten. Dieser Effekt wird auch bei  
ionenstrahlbasierten Fertigungsverfahren beobachtet.

25 Die teilkristalline Glaskeramik Zerodur® mit Kristallitgrößen größer 50 nm weist  
zwar den gewünschten niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, nach dem  
abschließenden Strahlbearbeitungsverfahren jedoch zu große Rauheitswerte im  
HSFR-Bereich.

30 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Substratmaterial für röntgenoptische  
Komponenten anzugeben, das einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizient wie

beispielsweise Gläser aufweist, andererseits aber eine ausreichende Oberflächengüte, der röntgenoptischen Komponenten nach den notwendigen Oberflächenbearbeitungsschritten gewährleistet.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine Glaskeramik als Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten mit einem amorphen und einem kristallinen Glasanteil gelöst. Die Glaskeramik weist einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, die Größe der Mikrokristallite ist  $< 4\lambda_R$ , bevorzugt  $< 2\lambda_R$ , besonders bevorzugt  $\lambda_R$ , insbesondere bevorzugt  $< \frac{2}{3}\lambda_R$ , insbesondere  $< \lambda_R/2$ , wobei  $\lambda_R$  die mittlere Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung bezeichnet. Das erfindungsgemäße Substratmaterial verfügt nach einer Oberflächenbearbeitung, insbesondere einem ion beam figuring (IBF) noch über eine ausreichende Rauheit im HSFR-Bereich.

Die Erfinder haben überraschenderweise festgestellt, daß bestimmte Glaskeramikmaterialien sämtliche Anforderungen betreffend Wärmeausdehnung und Oberflächeneigenschaften erfüllen. Derartige Materialien sind in nachfolgender Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Glaskeramiken und Rauigkeit

Glaskeramik	Krist.- Größe	HSFR vor Strahl- bearbeitung	HSFR nach Strahl- bearbeitung
CLEARCERAM Z <sup>®</sup> (Fa. Ohara)	38 nm	0,13 nm	0,24 nm
KERALITE <sup>®</sup> (Fa. Euröker)	35 nm	0,10 nm	0,23 nm

Die Materialien weisen eine Kristallitgröße von 35 nm (KERALITE<sup>®</sup> der Firma Eurokera) bzw. 38 nm (CLEARCERAM Z<sup>®</sup> der Firma Ohara) auf. Die HSFR, d.h. die Rauheit im Rauheitswellenlängenbereich von 1 µm bis 10 nm beträgt vor der Strahlbearbeitung 0,13 nm und nach der Strahlbearbeitung 0,24 nm (CLEARCERAM Z<sup>®</sup>) bzw. 0,10 nm vor der Strahlbearbeitung und 0,23 nm nach der Strahlbearbeitung (KERALITE<sup>®</sup>). Betreffend die Zusammensetzung von CLEARCERAM Z<sup>®</sup> der Fa. Ohara wird auf die US 5,591,682 verwiesen, betreffend die Zusammensetzung von KERALITE<sup>®</sup> der Firma Eurokera auf die US 5,070,045, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird.

Ein normal incidence Röntgenspiegel mit einem erfindungsgemäßen Substratmaterial für die EUV-Lithographie zeichnet sich durch eine gute Feinpasse, d.h. Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich, aus. Hierunter versteht man typischerweise Strukturgrößen zwischen einem Zehntel der durch die einzelnen Bildpunkten zugeordneten Bündelquerschnitten bis zum freien Durchmesser des Spiegels, d.h. die Fehler liegen in der Größenordnung Millimeter bis mehrere Dezimeter. Derartige Fehler führen zu Aberrationen und reduzieren die Abbildungstreue bzw. beschränken die Auflösungsgrenze des Systems. Mit den erfindungsgemäßen Komponenten können in Feinpasse-Werte im Bereich  $\lambda_R/50$  bis  $\lambda_R/100$  rms; im EUV-Bereich, d.h. bei Wellenlängen von 10 – 30 nm, entspricht dies 0,1 – 0,2 nm rms für 10 nm Wellenlänge und 0,3 – 0,6 nm rms für 30 nm Wellenlänge, erreicht werden.

Ferner zeichnen sie sich durch geringe Rauheiten im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) aus. Diese Ortswellenlängen führen zu Streulicht innerhalb des Bildfeldes (Flare) und damit zu Kontrastverlusten in einer abbildenden Optik. Die Fehler im MSFR-Bereich lassen sich aus den Formeln für TIS (total integrated scatter) abschätzen. Mit der Erfindung können bei EUVL-Anwendungen Fehler im Bereich 0,1 bis 0,2 nm rms erreicht werden.

Die normal incidence Röntgenspiegel sind auch durch eine geringe Wärmeausdehnung gekennzeichnet. Dies ist für EUV-Anwendungen wichtig, da ca. 30 % des einfallenden Lichtes von den Multilayerspiegeln absorbiert und in Wärme umgewandelt wird. Damit die Oberflächenform im Betrieb unter diesen thermischen Lasten stabil bleibt, wird bei abbildenden Optiken ein Material mit möglichst geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten benötigt. Geringe Ausdehnungskoeffizienten kommen auch der erreichbaren Formgenauigkeit in wärmeerzeugenden Bearbeitungsprozessen entgegen.

Die Rauigkeit der röntgenoptischen Komponente im High Spatial Frequency Roughness (HSFR)-Bereich ist  $< \lambda_R/30$  rms, bevorzugt  $< \lambda_R/50$  rms, insbesondere bevorzugt  $< \lambda_R/100$  rms, gleichzeitig liegt der Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich, das ist der Feinpassebereich, im Bereich  $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$  rms und die Rauigkeit im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) liegt gleichzeitig im Bereich  $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$  rms. Bei einer EUV-Wellenlänge von 13 nm entspricht dies einer Rauigkeit von 0,26 nm bis 0,13 nm. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Substratmaterials liegt also darin, dass die Rauheitswerte in den verschiedenen Frequenzbereichen (Feinpasse, MSFR, HSFR) im Bereich 0,26 nm bis 0,13 nm für EUV-Wellenlängen liegen.

In einer ersten Ausführungsform ist die röntgenoptische Komponente eine in Reflektion betriebene Retikelmaste für die EUV-Lithographie umfassend ein erfindungsgemäßes Substratmaterial.

In einer alternativen Ausführungsform ist die röntgenoptische Komponente ein normal incidence Spiegel, wobei der Spiegel ein Substrat, umfassend eine Glaskeramik sowie ein Mehrschichtsystem mit einer Vielzahl von Schichten mit hoher Reflektivität im Röntgenbereich bei nicht-streifendem Einfall aufweist.

Bevorzugt umfaßt das auf das Substrat aufbauende Mehrschichtsystem des normal incidence Spiegels 40 bis 200 Schichtpaare, bestehend aus einem der nachfolgenden Materialien: Mo/Si, Mo/Bi, MoRu/Be.

5 Neben der Glaskeramik stellt die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer röntgenoptischen Komponente für Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda_R$  zur Verfügung, umfassend folgende Schritte: die Oberfläche der röntgenoptischen Komponente wird superpoliert bis eine High Spatial Frequency Roughness (HSFR)  $< \lambda_R/50$  rms, bevorzugt  $< \lambda_R/100$  rms erreicht wird, anschließend wird die  
10 Oberfläche mit einem Strahlbearbeitungsverfahren weiterbearbeitet, bis der Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich  $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$  rms und der Fehler im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) im Bereich  $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$  rms liegt. Die erfindungsgemäßen Materialien zeichnen sich dadurch aus dass die HSFR nach der Strahlbearbeitung sich nicht wesentlich verschlechtert, sondern auch nach  
15 Abschluß dieses Bearbeitungsschrittes noch eine HSFR  $< \lambda_R/50$  rms, bevorzugt  $< \lambda_R/100$  rms erreicht wird.

Das Superpolieren von Proben ist dem Fachmann hinlänglich bekannt und superpolierte Proben können käuflich erworben werden

20 Betreffend die Strahlbearbeitungsmethode des ion-beam-figurings (IBF), d.h. der Ionenstrahlbearbeitung wird auf L.Allen und H.W.Romig, „Demonstration of ion beam figuring process“ in SPIE Vol.1333 (1990) 22; S.R.Wilson, D.W. Reicher, J.R. McNell, „Surface figuring using neutral ion beams“, Advances in Fabrication and Meterology for Optics and large Optics, SPIE, Vol.966, Seiten 74-81, August  
25 1988 sowie L.N. Allen und R..E.Keim, „An ion figuring system for large optic fabrication“, Current developments in Optical Engineering and Comercial Optics, SPIE, Vol.1168, Seiten 33-50, August 1989 verwiesen, wobei der Offenbarungsgehalt dieser Schrift vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung  
30 mitaufgenommen wird.

Bei der Oberflächenbearbeitung mit ion beam figuring (IBF) wird ein  $Ar^+$  - Strahl

im Vakuum mittels eines 5-Achsenbewegungssystems kontrolliert über die Oberfläche des zu bearbeitenden Substrates geführt. Basierend auf einem z.B. mittels eines Interferometers gewonnen Oberflächenfehlerprofils wird die Verweilzeit des Bearbeitungsstrahls ortsabhängig und computergesteuert variiert. Die Abtragungsrate des Strahles ist dabei proportional zur Verweilzeit. Dadurch wird der Bearbeitungsprozeß definiert, der innerhalb der angegebenen Grenzen rasch konvergiert. Einzelheiten zu diesem Verfahren können der oben angegebenen Publikation entnommen werden.

Bei der erfindungsgemäßen Glaskeramiksubstratmaterialien sind Mikrokristallite mit negativer Wärmeausdehnung in amorphes Material mit positiver Wärmeausdehnung eingebettet. Während der Kristallisationsphase wird das stöchiometrische Verhältnis von Kristall- zu Glasphase so eingestellt, daß für einen bestimmten Temperaturbereich, beispielsweise 0 bis 50° C, eine verschwindende Wärmeausdehnung resultiert. Die Größe der Kristallite ist dabei ein freier Parameter. Die Erfinder haben erkannt, daß es für die Erzielung einer verschwindenden Wärmeausdehnung in erster Näherung irrelevant ist, ob viele kleine oder wenige große Kristallite eingebettet sind, solange das Volumenverhältnis Kristallit/Glas konstant bleibt.

Die erfindungsgemäßen Substratmaterialien weisen Kristallitgrößen in der Größenordnung der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, bevorzugt unter der halben Wellenlänge, auf.

Die Erfinder haben erkannt, daß die durch Ionenbeschuß induzierten Rauheitsamplituden bzw. Degradationen mit der Kristallitgröße skalieren. Auf EUV-Spiegeln wird somit mit den erfindungsgemäßen Substratmaterialien nach der Oberflächenbearbeitung, insbesondere der Strahlbearbeitung eine tolerable Degradation erreicht, die um einen Faktor 3 bis 4 mal geringer ist als beispielsweise bei Glaskeramiken mit Mikrokristalliten in der Größenordnung von 50 nm.

Die erfindungsgemäßen Substratmaterialien weisen nach der Oberflächenbearbeitung Rauheiten in allen Ortsfrequenzen (HSFR, MSFR, Feinpasse) in einem Bereich auf, die durch die Röntgenphotonen nicht mehr wahrgenommen werden. Diese können daher nicht mehr zur Reflektivitätsminderung beitragen.

## Patentansprüche

1. Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten für Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda_R$  umfassend  
 eine Glaskeramik mit einer Glasphase aus amorphem Material und einer Kristallphase, umfassend Mikrokristallite, wobei das amorphe Material positive Wärmeausdehnung und die Mikrokristallite negative Wärmeausdehnung aufweisen und das stöchiometrische Verhältnis von Kristall zu Glasphase derart eingestellt wird, daß der Betrag der Wärmeausdehnung  $\alpha$  der Glaskeramik in einem Temperaturbereich von  $20^\circ \text{ C}$  bis  $100^\circ \text{ C}$   $< 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , insbesondere  $< 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ist, wobei die mittlere Größe der Mikrokristallite  $< 4 \lambda_R$ , insbesondere  $< 2 \lambda_R$  bevorzugt  $< \lambda_R$ , besonders bevorzugt  $< \frac{2}{3} \lambda_R$ , insbesondere  $< \lambda_R/2$  ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Substratmaterial nach einer Oberflächenbearbeitung eine Rauigkeit im High Spatial Frequency (HSFR)-Bereich  $< \lambda_R/30 \text{ rms}$ , bevorzugt  $< \lambda_R/50 \text{ rms}$ , insbesondere bevorzugt  $< \lambda_R/100 \text{ rms}$  aufweist.
2. Substratmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen im Bereich  $\lambda_R$  von 10 - 30 nm liegt.
3. Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach einer Oberflächenbearbeitung der Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich im Bereich  $\lambda_R/50 - \lambda_R/100 \text{ rms}$  liegt.
4. Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach einer Oberflächenbearbeitung der Fehler im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) im Bereich  $\lambda_R/50 - \lambda_R/100 \text{ rms}$  liegt.

5. Substratmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
bei der Oberflächenbearbeitung des Substratmaterials zunächst die  
Oberfläche der röntgenoptischen Komponente superpoliert und daran  
anschließend die Oberfläche mit einem Strahlbearbeitungsverfahren  
weiterbearbeitet wird.
6. Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Substratmaterial ein Substratmaterial für eine Retikelmaste für die  
EUV-Lithographie ist.
7. Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Substratmaterial ein Substratmaterial für einen normal incidence  
Spiegel ist, wobei auf das Substratmaterial ein Mehrschichtsystem mit einer  
Vielzahl von Schichten mit hoher Reflektivität im Röntgenbereich bei nicht-  
streifendem Einfall aufgebracht wird.
8. Substratmaterial gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Spiegel eine asphärische Form aufweist.
9. Substratmaterial gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß  
auf das Substratmaterial ein Mehrschichtsystem umfassend 40 - 200  
Schichtpaare bestehend aus einem der nachfolgenden Materialien  
Mo/Si  
Mo/Bi  
MoRu/Be  
aufgebracht wird.

10. Röntgenoptische Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Substratmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 umfasst.

11. Röntgenoptische Komponente gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die röntgenoptische Komponente ein normal incidence Spiegel oder ein grazing incidence Spiegel ist

12. Röntgenoptische Komponente gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die röntgenoptische Komponente eine Retikelmaske ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Substratmaterials für eine röntgenoptische Komponente für Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda_R$ , wobei das Substratmaterial eine Glaskeramik ist und das Verfahren folgende Schritte umfasst:

13.1 die Oberfläche des Substratmaterials wird superpoliert bis eine High Spatial Frequency Roughness (HSFR)  $< \lambda_R/30$  rms, bevorzugt  $< \lambda_R/50$  rms, besonders bevorzugt  $< \lambda_R/100$  rms erreicht wird;

13.2 anschließend wird die Oberfläche mit einem Strahlbearbeitungsverfahren weiterbearbeitet, bis der Fehler im niedrigen Ortsfrequenzbereich  $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$  rms und der Fehler im mittleren Ortsfrequenzbereich (MSFR) im Bereich  $\lambda_R/50 - \lambda_R/100$  rms liegt wobei die High Spatial Frequency Roughness (HSFR)  $< \lambda_R/30$  rms, bevorzugt  $\lambda_R/50$  rms, besonders bevorzugt  $< \lambda_R/100$  rms erhalten wird.

14. Verwendung eines Substratmaterials für röntgenoptische Komponenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem EUV-Projektionssystem umfassend ein Beleuchtungssystem und ein Projektionsobjektiv.

15. Verwendung eines Substratmaterials für röntgenoptische Komponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem der nachfolgenden Gebiete:

der Röntgenmikroskopie  
der Röntgenastronomie  
der Röntgenspektroskopie.

## Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten

### Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft Substratmaterial für röntgenoptische Komponenten für Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda_R$  umfassend
- eine Glaskeramik mit einer Glasphase aus amorphem Material und einer Kristallphase, umfassend Mikrokristallite, wobei das amorphe Material positive Wärmeausdehnung und die Mikrokristallite negative Wärmeausdehnung
- 10 aufweisen und das stöchiometrische Verhältnis von Kristall zu Glasphase derart eingestellt wird, daß die Wärmeausdehnung  $\alpha$  der Glaskeramik in einem Temperaturbereich von 20° C bis 100° C  $< 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , insbesondere  $< 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ist, wobei
- 15 die mittlere Größe der Mikrokristallite  $< 2 \lambda_R$ , bevorzugt  $< \lambda_R$ , besonders bevorzugt  $< \frac{2}{3} \lambda_R$ , insbesondere  $< \lambda_R/2$  ist.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Substratmaterial nach einer Oberflächenbearbeitung eine Rauigkeit im High Spatial Frequency (HSFR)-Bereich  $< \lambda_{R/100} \text{ rms}$ , bevorzugt  $< \lambda_{R/300} \text{ rms}$  ist.